
NORMA CUBANA

NC

ISO 6059: 2010
(Publicada por la ISO en 1984)

**CALIDAD DEL AGUA — DETERMINACIÓN DE LA SUMA DE
CALCIO Y MAGNESIO — MÉTODO POR VALORACIÓN CON
EDTA
(ISO 6059:1984, IDT)**

**Water quality — Determination of the sum of calcium and magnesium — EDTA
titrimetric method**

ICS: 13.060.50

1. Edición Diciembre 2010
REPRODUCCIÓN PROHIBIDA

Oficina Nacional de Normalización (NC) Calle E No. 261 Vedado, Ciudad de La Habana. Cuba. Teléfono: 830-0835 Fax: (537) 836-8048; Correo electrónico: nc@ncnorma.cu; Sitio Web: www.nc.cubaindustria.cu



Cuban National Bureau of Standards

Prefacio

La Oficina Nacional de Normalización (NC), es el Organismo Nacional de Normalización de la República de Cuba y representa al país ante las organizaciones internacionales y regionales de normalización.

La elaboración de las Normas Cubanas y otros documentos normativos relacionados se realiza generalmente a través de los Comités Técnicos de Normalización. Su aprobación es competencia de la Oficina Nacional de Normalización y se basa en las evidencias del consenso.

Esta Norma Cubana:

- Ha sido elaborada por el Comité Técnico de Normalización NC/CTN 28 de Bebidas No Alcohólicas, integrado por representantes de las siguientes entidades:
 - Ministerio de la Industria Alimenticia
 - Centro Nacional de Inspección de la Calidad
 - Unión de Bebidas y Refrescos
 - Empresa de Bebidas y Refrescos Ciudad de La Habana
 - Empresa de Bebidas y Refrescos La Habana
 - Laboratorio de Calidad MINCIN
 - Aguas y Refrescos Los Portales S.A.
 - Cubacontrol S.A
 - Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional. Vice Dirección de Termalismo
 - Instituto de Nutrición e Higiene de los Alimentos
 - ESAC (Empresa de Servicios de Aseguramiento de la Calidad)
 - Bebidas del Caribe S.A.
 - Oficina Nacional de Recursos Minerales. MINBAS.

- Es una adopción idéntica por el método de traducción directa de la norma internacional ISO 6059:1984 (E). Calidad del Agua. Determinación de la suma del calcio y magnesio. Método por valoración con EDTA.

© NC, 2010

Todos los derechos reservados. A menos que se especifique, ninguna parte de esta publicación podrá ser reproducida o utilizada en alguna forma o por medios electrónicos o mecánicos, incluyendo las fotocopias, fotografías y microfilmes, sin el permiso escrito previo de:

Oficina Nacional de Normalización (NC)

Calle E No. 261, Vedado, Ciudad de La Habana, Habana 4, Cuba.

Impreso en Cuba.

AGUAS — DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO — MÉTODO POR VALORACIÓN CON EDTA

1 Objeto

Esta norma especifica un método para la determinación de la suma del calcio y del magnesio por volumetría usando ácido etilendiaminotetracético (EDTA) como valorante. Es aplicable a aguas subterráneas, superficiales y potables.

Este método no es aplicable a efluentes y aguas que contengan altas concentraciones de sales como el agua de mar. La concentración más baja que puede ser determinada es 0.05 mmol/l.

2 Referencias Normativas

Los documentos que se mencionan seguidamente son indispensables para la aplicación de este documento. Para las referencias fechadas, sólo se toma en consideración la edición citada. Para las no fechadas, se toma en cuenta la última edición del documento de referencia (incluyendo todas las enmiendas).

ISO 385:2005 -Cristalería de Laboratorio – Buretas.

ISO 5667-1:2006 Calidad del agua – Muestreo. Guía para el diseño de programas de muestreo y técnicas de muestreo.

ISO 5667-3:2003 Guía sobre la preservación y manipulación de las muestras.

Las referencias normativas citadas en este documento normativo corresponden a las ediciones más recientes y las que se encuentran vigentes actualmente.

3 Principio

Éste método se basa en la valoración complejométrica de los iones calcio y magnesio con una solución acuosa de sal disódica de EDTA a un valor de pH de 10. Se utiliza como indicador el negro de Mordant 11 (4.4 nota 2), que presenta un color vino ó violeta en presencia de los iones calcio y magnesio.

En la valoración, el EDTA, reacciona primero con los iones calcio y magnesio libres en la solución, y en el punto de equivalencia, éstos iones que se encuentran combinados con el indicador, forman un complejo con el EDTA, liberando al indicador lo que causa un cambio de la coloración de la solución a azul.

Los resultados obtenidos son expresados en unidades de concentración. Si se determina el contenido de calcio por separado, la concentración de magnesio puede ser calculada por diferencia.

4 Reactivos y materiales

Durante los análisis, deben utilizarse únicamente reactivos de calidad analítica reconocida y agua destilada o de pureza equivalente (pueden utilizarse soluciones listas para su empleo disponibles comercialmente).

4.1 Solución Buffer

Disolver 67,5 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 570 ml de solución de amonio [25 % (m/m); $\rho_{20} = 0,910 \text{ g/ml}$]. Agregar 5,0 g de sal disódica magnésica de EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) y diluir a 1 000 ml con agua.

Guardar la solución (tiempo de uso limitado) en un frasco de polietileno. Diluir 10 ml de ésta solución con agua llevando a 100 ml. Si la solución no presenta un valor de pH de $10 \pm 0,1$, desechar la solución original

4.2 EDTA, solución estándar

$c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 10 \text{ mmol/l}$.

4.2.1 Preparación

Secar una porción de la sal disódica de EDTA dihidratada ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 80°C por 2 h, y disolver 3,725 g de la sal seca en agua y diluir a 1 000 ml en un matraz aforado.

Almacenar la solución de EDTA en un frasco de polietileno y comprobar el valor de la concentración en períodos regulares.

4.2.2 Estandarización

La solución de EDTA (4.2.1) se estandariza con una solución estándar de referencia de calcio (4.3) mediante el procedimiento descrito en el acápite 7.

Se utilizan 20,0 ml de la solución estándar de referencia de calcio (4.3) y se diluyen a 50 ml.

4.2.3 Cálculo de la concentración

La concentración de la solución de EDTA, c_1 , expresada en milimoles por litro, se calcula por la expresión:

$$C_1 = \frac{C_2 V_1}{V_2}$$

Donde:

C_2 es la concentración, expresada en milimoles por litro de la solución estándar de referencia de calcio (4.3);

V_1 es el volumen en mililitros de la solución estándar de referencia de calcio (4.3);

V_2 es el volumen en mililitros, de la solución de EDTA usado en la estandarización.

4.3 Solución estándar de referencia de Calcio

$c(\text{CaCO}_3) = 10 \text{ mmol/l}$.

Secar una porción de carbonato de calcio puro por 2 h a 150°C , y posteriormente dejar enfriar a temperatura ambiente en desecadora.

Colocar 1,001 g en un matraz aforado de 500 ml, y humedecer con agua. Agregar unas gotas de ácido clorhídrico 4 mol/l hasta que todo el carbonato se disuelva. Evite agregar ácido en exceso. Adicionar 200 ml de agua y hervir por unos minutos para que se expulse el dióxido de carbono disuelto. Enfriar a temperatura ambiente y agregar unas gotas de una solución del indicador rojo de metilo. Agregar solución de amonio 3 mol/l hasta que la solución tome una coloración naranja.

Transferir la solución cuantitativamente a un matraz aforado de 1 000 ml y enrasar hasta este volumen.

1 ml de ésta solución contiene 0,4008 mg (0,01 mmol) de calcio.

NOTA – Pueden ser usadas soluciones disponibles comercialmente.

4.4 Indicador Negro de Mordant 11

Disolver 0,5 g de Negro de Mordant 11, la sal disódica de [1(1-hidroxi-2-naftilazo)-6-nitro-2-naftol-4-ácido sulfónico] ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$), en 100 ml de trietanolamina [($HOCH_2CH_2$)₃N]. Se pueden agregar hasta 25 ml de etanol en lugar de trietanolamina para reducir viscosidad de la solución.

NOTA 1– Para facilitar la detección del punto final, el indicador puede ser modificado por la adición de 0,17 g de sal metanítica (sal disódica del ácido 4-anilido- azobenceno-sulfónico). El cambio de color, en este caso, ocurre de rojo a gris pálido o verde.

NOTA 2– Otro indicador que puede ser usado, para la determinación de calcio, es el negro de eriocromo T, que es más inestable y reacciona solo en presencia de magnesio. Este indicador se prepara mezclando completamente 0,2 g de negro de eriocromo T [ácido 2-hidroxi-1(2-hidroxi-4-sulfo-1-naftilazo) 3 naftoico] ($C_{21}H_{14}N_2O_7S \cdot 3H_2O$) y 100 g de cloruro de sodio (NaCl). El cambio de color es de rojo vino a azul.

5 Aparatos

Material de uso habitual en el laboratorio

Bureta de 25 ml, graduada con divisiones de 0,05 ml, de conformidad con los requerimientos de la ISO 385, clase A, o equivalente.

6 Muestreo

Las muestras deben ser tomadas de acuerdo a lo establecido por los acápites de interés de la ISO 5667.

7 Procedimiento

7.1 Preparación de la muestra de ensayo

Las muestras de ensayo no requieren tratamiento previo excepto cuando contienen gran cantidad de partículas. En este caso deben ser filtradas a través de un filtro con tamaño de poro de 0,45 μm inmediatamente después de su colección. Si se realiza la filtración, puede eliminarse calcio y magnesio de la solución.

Si se espera una concentración que exceda los 3,6 mmol/l del total de calcio y magnesio, diluir un volumen conocido de la muestra de ensayo hasta obtener una concentración dentro del rango requerido y anotar el factor de dilución F.

Si las muestras de ensayo han sido acidificadas en el proceso de preservación, es necesario neutralizarlas con cantidades calculadas de una solución de hidróxido de sodio 2 mol/l. En el cálculo de los resultados, tener en cuenta cualquier dilución de la muestra o de la muestra de ensayo por la adición de ácido o álcali.

7.2 Determinación

7.2.1 Por medio de una pipeta, transferir 50,0 ml de la muestra de ensayo a un matraz aforado de 250 ml. Agregar 4 ml de la solución buffer (4.1) y 3 gotas del indicador negro de mordant 11 (4.4). La solución debe tornarse vino ó violeta y su valor de pH debe ser de $10,0 \pm 0,1$.

Valorar inmediatamente con solución de EDTA como valorante (4.2) en condición de agitación continua. Valorar rápidamente al principio y lentamente hacia el final de la valoración. Adicionar la

solución de EDTA cuando el color de la solución comience a cambiar de vino ó violeta a azul. El punto final se alcanza cuando la última sombra de rojo haya desaparecido de la solución valorada. El color no debe cambiar con la adición de otra gota de la solución de EDTA.

7.2.2 Valoración de una muestra de ensayo adicional.

Transferir 50,0 ml de la muestra de ensayo a un erlenmeyer. Agregar una cantidad de la solución de EDTA que tenga 0,5 ml menos que los mililitros consumidos en la primera valoración (7.2.1). Agregar 4 ml de la solución buffer (4.1) y 3 gotas del indicador negro de mordant 11 (4.4). Valorar con la solución de EDTA, gota a gota, hasta que se alcance el punto final.

7.2.3 Si el consumo de la solución de EDTA, durante la valoración, es menor 4,5 ml, valorar con una muestra de ensayo mayor y aumentar el volumen de la solución buffer (4.1) en proporción.

Si el consumo de la solución de EDTA, durante la valoración, es mayor de 20 ml, valorar con una muestra de ensayo menor y diluir con agua hasta lograr un volumen de 50 ml.

8 Expresión de los resultados.

La suma del contenido de Calcio y Magnesio C_{Ca+Mg} , expresada en milimoles por litro, se calcula según la siguiente expresión:

$$C_{Ca+Mg} = \frac{c_1 \cdot V_3}{V_0}$$

Donde:

c_1 es la concentración expresada en milimoles por litro de la solución de EDTA;

V_0 es el volumen en mililitros de la muestra de ensayo (generalmente 50 ml);

V_3 es el volumen en mililitros de la solución de EDTA consumido en la valoración (ver 7.22).

Si se ha utilizado una muestra de ensayo diluida, rectificar el cálculo usando el factor de dilución F.

Para el cálculo de dureza, ver anexo.

9 Precisión

La repetibilidad del proceso es de $\pm 0,04$ mmol/l, que corresponden aproximadamente a 2 gotas de la solución de EDTA.

10 Interferencias

La interferencia de los iones hierro a concentraciones de 10 mg/l ó menos pueden ser atenuada por la adición de 250 mg de cianuro de sodio a la muestra de ensayo. El cianuro también minimiza las interferencias del zinc, cobre y cobalto. Es necesario asegurarse que la solución tiene un pH alcalino antes de agregarle el cianuro de sodio. Si las interferencias no pueden ser eliminadas se debe usar el método de absorción atómica. Un método más adecuado será tema para una futura norma internacional.

Precaución- El cianuro de sodio es venenoso. Tomar las precauciones necesarias al manipular y eliminar los residuos químicos. Las soluciones que contienen cianuro de sodio no deben ser acidificadas.

Los iones metálicos aluminio, bario, plomo, hierro, cobalto, cobre, manganeso, estaño y zinc interfieren en la determinación, pues pueden ser valorados como calcio y magnesio y porque pueden oscurecer el cambio de color en el punto final de la valoración.

Los iones ortofosfato y carbonato pueden precipitar los iones calcio al pH en el que se realiza la valoración. La materia orgánica también puede interferir en la determinación.

11 Informe de ensayo

El informe de ensayo debe incluir la siguiente información:

- a) Una referencia a la norma internacional.
- b) La identificación precisa de la muestra.
- c) Los resultados expresados en milimoles por litro, aproximando hasta 0,02 mmol/l.
- d) Preparación de la muestra de ensayo (si tuvo alguna).

Cualquier desviación del método especificado y toda circunstancia que pudiera haber afectado a los resultados.

ANEXO A Conceptos de dureza del Agua

(Este anexo no forma parte de la norma.)

A.0 Introducción

La dureza del agua es un concepto antiguo usado para describir el contenido de calcio y magnesio en las aguas. Existen diferentes tipos de dureza (dureza total, dureza de carbonatos y otras) y varios países han adoptado diferentes definiciones de este concepto.

Algunas definiciones se mencionan en el apartado A.1 como ejemplos.

A.1 Definiciones

A.1.1 Dureza total: La concentración total de calcio y magnesio.

A.1.2 Dureza de carbonatos: Parte de la dureza total, equivalente al contenido de carbonato e hidrógeno carbonato en el agua.

A.2 Escalas de dureza

A.2.1 Grados Alemanes

1 Grado alemán de dureza (1°DH) es la dureza debida a un contenido de óxido de calcio de 10 mg/l, o a una concentración de 0,178 mmol/l.

NOTA – Los grados alemanes de dureza no se usan actualmente.

A.2.2 Grados Ingleses

1 Grado inglés de dureza (1°Clark) es la dureza debida a un contenido de carbonato de calcio de 1 grano por galón imperial, ejemplo, 14,3 mg/l o una concentración de 0,143 mmol/l.

A.2.3 Grados Franceses

1 Grado francés de dureza es la dureza debida a un contenido de carbonato de calcio de 10 mg/l o a una concentración de 0,1 mmol/l.

A.2.4 Grados Americanos

En los Estados Unidos la dureza es reportada en partes por millón (ppm) de carbonato de calcio, ó miligramos de carbonato de calcio por litro.

1 mg/l de carbonato de calcio corresponde a una concentración de 0,01 mmol/l.

A.3 Tabla de Conversión

Para la conversión de los valores de dureza, la siguiente tabla puede ser útil.

| | | mmol/l | Alemán | Inglés | Francés | Americano |
|-----------|------------------------|--------|---------------------|------------------------|---------|-----------|
| | | | $^{\circ}\text{DH}$ | $^{\circ}\text{Clark}$ | grado F | ppm |
| | mmol/l | 1 | 5.61 | 7.02 | 10 | 100 |
| Alemán | $^{\circ}\text{DH}$ | 0.178 | 1 | 1.25 | 1.78 | 17.8 |
| Inglés | $^{\circ}\text{Clark}$ | 0.143 | 0.80 | 1 | 1.43 | 14.3 |
| Francés | grado F | 0.1 | 0.56 | 0.70 | 1 | 10 |
| Americano | ppm | 0.01 | 0.056 | 0.070 | 0.1 | 1 |

Bibliografia

[1] American Public Health Association, American Waterworks Association, Water Pollution Control Federation, Joint Editorial Board. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Denver, Colorado, USA, 1998.

[2] Schwarzenbach, G. and FLASCHKA, H. Complexometric Titrations, 2nd ed., New York, Barnes & Noble, 1969.